

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-12044 (P2000-12044A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 1 月 14 日 (2000. 1. 14)

(54) 【発明の名称】 非水電解液一次電池

(51) 【国際特許分類第 7 版】

H01M 6/16

4/64

【FI】

H01M 6/16 A

4/64 A

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1

【出願形態】 OL

【全頁数】 5

(21) 【出願番号】 特願平 10-181854

(22) 【出願日】 平成 10 年 6 月 29 日 (1998. 6. 29)

(71) 【出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地

(72) 【発明者】

【氏名】 清水 敏之

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 棚橋 隆幸

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 12044(P2000 - 12044A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 January 14 day (2000.1.14)

(54) [Title of Invention] NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION PRIMARY BATTERY

(51) [International Patent Classification 7th Edition]

H01M 6/16

4/64

[FI]

H01M 6/16 A

4/64 A

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 1

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 5

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10 - 181854

(22) [Application Date] 1998 June 29 day (1998.6.29)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000005821

[Name] MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO. LTD. (DB 69-053-6552)

[Address] Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 1006

(72) [Inventor]

[Name] Clean water Toshiyuki

[Address] Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 1006 Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552)

(72) [Inventor]

[Name] Tanahashi Takayuki

【住所又は居所】大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

[Address] Inside of Osaka Prefecture Kadoma City Oaza Kadoma 100 6 Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. (DB 69-053-6552)

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】100078204

[Applicant Code] 100078204

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】滝本 智之 (外1名)

[Name] TAKIMOTO TOMOYUKI (1 OTHER)

【テーマコード(参考)】5H0175H024

[Theme Code (Reference)] 5H0175H024

【Fターム(参考)】5H017 AA03 CC01 EE05 5H024 AA03 AA1 (57) 【要約】

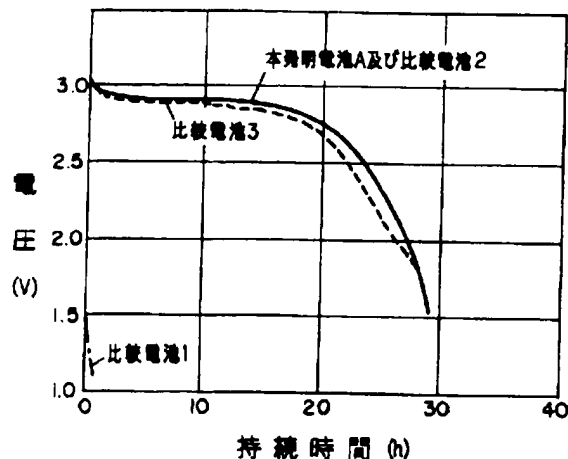
(57) [Abstract]

【課題】 正極板、及びリチウム或いはその合金を活性物質とする負極板を備え、スパイラル構造を採用した電池において、電池の小型化を目的としたものであり、正極集電体にアルミニウムを使用し、このアルミニウム集電体の使用に起因する保存特性、および放電特性の悪化を非水電解液に溶解される電解質に改良を施すことで防止した非水電解液一次電池を提供する。

[Problem] Positive electrode plate, and lithium or negative electrode plate which designates alloy as the active substance to have, It is something which designates miniaturization of battery as objective in battery which adopts spiral structure, aluminum is used for positive electrode collector, deterioration of storage property, and discharge property which originate in use of this aluminum current collector nonaqueous electrolyte solution primary battery which is prevented by fact that improvement is administered to electrolyte which is melted in nonaqueous electrolyte solution is offered.

【解決手段】 正極に二酸化マンガンを主体とする活性物質を保持する集電体に箔或いはフィルム状のアルミニウム合金を用い、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただし $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 4$) で表される電解質を溶解した非水電解液を用いる。

[Means of Solution] Nonaqueous electrolyte solution which melts electrolyte which is displayed with $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (However $1 \leq x \leq 4$ and $1 \leq y \leq 4$) making use of aluminum alloy of foil or film, is used for the current collector which keeps active substance which designates manganese dioxide as main component in the positive electrode.



【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項 1】二酸化マンガンの主たる活物質とし、金属集電体を備えた正極、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極、および非水溶媒中に電解質を溶解した非水電解液からなる非水電解液一次電池であって、前記金属集電体としてアルミニウム合金からなる箔或いはフィルムを用い、且つ該電解質として $\text{Li N}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 4$) にて表されるものから選ばれた少なくとも一種を溶解した非水電解液を用いることを特徴とする非水電解液一次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液一次電池に関し、特に正極の金属集電体にアルミニウムを用い、非水電解液に添加される電解質を改良した非水電解液一次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、二酸化マンガンを正極活物質とする非水電解液一次電池は、高エネルギー密度を有することに加え、幅広い温度範囲で使用できるという特徴を有する。このため、カメラや携帯機器等の電子機器において、メモリのバックアップ用途だけでなく、機器の駆動用電源として使用されている。これら用途に使用される電池は、電子機器自体の小型化にともない、電池自体の小型化が求められるようになってきている。特に、帯状の正負極板をセパレータを介して巻回したスパイラル構造を採用する電極体を用いた円筒形非水電解液一次電池では、電池の小型化に伴う極板面積の減少に起因する放電電圧の低下等に見られる放電特性の悪化を防止するために、極板の薄型化を行う必要がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、前記非水電解液一次電池の正極集電体には、ステンレス鋼に切込みを与え、これを拡げた網目状の芯材、いわゆるラスが使用されている。しかしな

[Claim 1] Manganese dioxide main active substance to do, It had metal current collector positive electrode , Being a nonaqueous electrolyte solution primary battery which consists of nonaqueous electrolyte solution which melts electrolyte in the negative electrode , and nonaqueous solvent which designate lithium or lithium alloy as active substance, nonaqueous electrolyte solution primary battery which designates that it uses nonaqueous electrolyte solution which melts at least one kind which is chosen from those which are displayed with $\text{Li N}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (However, $1 \leq x \leq 4$ and $1 \leq y \leq 4$) making use of foil or film which consists of aluminum alloy as the aforementioned metal current collector, as and said electrolyte as feature.

【Description of the Invention】

【0001】

【Technological Field of Invention】It is something regarding nonaqueous electrolyte solution primary battery which improves electrolyte where this invention regards nonaqueous electrolyte solution primary battery , is added to nonaqueous electrolyte solution to metal current collector of the especially positive electrode making use of aluminum.

【0002】

【Prior Art】Negative electrode which designates lithium or lithium alloy as active substance and nonaqueous electrolyte solution primary battery which designates manganese dioxide as positive electrode active material, have feature that it can be used with broad temperature range in addition to possessing high energy density. Because of this, it is used in camera and portable equipment or other electronic equipment, not only as backup application of memory, as driving power supply of equipment. As for battery which is used for these application, it has reached the point where it can seek miniaturization of battery itself attendant upon the miniaturization of electronic equipment itself. Especially, with cylindrical nonaqueous electrolyte solution primary battery which uses electrode body which adopts spiral structure which through separator, winds positive/negative electrode plate of strip, in order to prevent deterioration of discharge property which is seen in decrease of discharge voltage which originates in decrease of pole plate surface area which accompanies miniaturization of battery, it is necessary to do making thin of the pole plate.

【0003】

【Problems to be Solved by the Invention】Until recently, cut is given to stainless steel in positive electrode collector of the aforementioned nonaqueous electrolyte

がら、前記ラスを用いた正極集電体においてラスの各網目の厚みを減少させた場合、芯材自身の強度が不足し、活物質を保持する集電体としての機能を果たすことができない。また、ステンレス鋼を薄型化し、箔あるいはフィルム状の集電体とする方法も考えられるが、経済的に高価であり、得られた集電体を用いた薄型極板の作製は実用上困難である。

【0004】そこで充放電可能な非水電解液二次電池にて一般的に使用されているアルミニウムを、前記非水電解液一次電池に適用する方法が考えられる。アルミニウムは、安価で且つ展性に富みことから、正極集電体の薄型化が可能である。

【0005】しかしながら、正極集電体にアルミニウムを適用した場合、非水電解液一次電池において一般的に使用されている非水電解液の電解質である LiCF_3SO_3 を使用することができない。この理由として、 LiCF_3SO_3 を電解質とする非水電解液は、アルミニウムを用いた集電体の表面に形成される Al_2O_3 被膜を溶解し、さらに被覆内部のアルミニウムも溶解し、集電体としての機能を果たさなくなってしまう。

【0006】これに対して、非水電解液二次電池では、 Al_2O_3 被膜の溶解が起きない LiPF_6 が、電解質として非水電解液に溶解されている。そこで、 LiPF_6 を非水電解液一次電池に適用した場合、常温において不安定な PF_6^- が電池缶内に存在する微量な水分と反応してフッ酸を生成してしまう。さらに生成したフッ酸は、電池保存中に負極リチウムと反応し、これら反応に起因して、保存特性が著しく劣化してしまう。

【0007】本発明は、スパイラル構造の電極体を備えた電池の小型化を目的としてなされたものであり、正極集電体にアルミニウムを使用した正極を備え、保存特性に優れた非水電解液一次電池を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために本発明は、二酸化マンガンを主たる活物質とし、金属集電体を備えた正極、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極、お

solution primary battery, core of mesh which expands this, the so-called lath is used. But, when thickness of each mesh of lath is decreased in the positive electrode collector which uses aforementioned lath, strength of core itself becomes insufficient, as current collector which keeps active substance it is not possible to carry out function. In addition, stainless steel making thin is done, also method which is made the current collector of foil or film is thought, but it is expensive in the economical, production of thin form pole plate which uses current collector which is acquired in regard to utility is difficult.

[0004] Then you can think method which applies aluminum which is used generally with chargeable and dischargeable nonaqueous electrolyte solution secondary battery, to aforementioned nonaqueous electrolyte solution primary battery. aluminum is rich and to malleability with inexpensive and from this, the making thin of positive electrode collector is possible.

[0005] But, when aluminum is applied to positive electrode collector, it cannot use LiCF_3SO_3 which is a electrolyte of nonaqueous electrolyte solution which is used generally in nonaqueous electrolyte solution primary battery. As this reason, nonaqueous electrolyte solution which designates LiCF_3SO_3 as electrolyte melts Al_2O_3 coating which is formed to surface of current collector which uses the aluminum, furthermore melts also aluminum of coating inside, stops carrying out function as current collector.

[0006] Vis-a-vis this, with nonaqueous electrolyte solution secondary battery, LiPF_6 where melting Al_2O_3 coating does not occur, is melted in nonaqueous electrolyte solution as electrolyte. Then, when LiPF_6 is applied to nonaqueous electrolyte solution primary battery, reacting with trace moisture where unstable PF_6^- exists inside battery can in ambient temperature, it forms the flu

formed reacts with negative electrode lithium in the battery storage, originates in these reactions, storage property deteriorates considerably.

[0007] As for this invention, it is something which can do miniaturization of battery which has electrode body of spiral structure as objective, it is something which offers nonaqueous electrolyte solution primary battery which has positive electrode which uses aluminum for the positive electrode collector, is superior in storage property.

[0008]

[Means to Solve the Problems] It is something which uses electrolyte which is displayed with metal current collector and General Formula $\text{Li}(\text{CxF}_2\text{X}+1$

よび非水溶媒中に電解質を溶解した非水電解液からなる非水電解液一次電池において、アルミニウムからなる金属集電体、一般式 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 4$) にて表される電解質を用いるものである。

【0009】前記本発明に関わる電解質を使用した場合、正極集電体であるアルミニウムの表面に形成された Al_2O_3 被膜の溶解は、負極リチウムに対する正極の電位が4.0V以上にある時にのみ発生する。このため、正負極間に発生する電位が、3.7V程度以下である本発明の非水電解液一次電池は、正極集電体のアルミニウム表面上において Al_2O_3 被膜の溶解が発生することがなく、正極集電体は常に安定状態にある。このため、正極集電体に、アルミニウムを使用することが可能となる。さらに、水分との反応によるフッ酸を生成することがないため、保存特性にも優れている。

【0010】なお、非水電解液の電解質に LiClO_4 を用いた場合においても、正極集電体であるアルミニウムを溶かすことがなく、電池の保存特性を良好とすることができるが、電池過放電時の状態に問題があり、本発明に関わる電解質の方が好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明し、本発明の理解に供する。

【0012】請求項1に記載の発明は、二酸化マンガンを主たる活物質とし、金属集電体を備えた正極、リチウムまたはリチウム合金を主物質とする負極、および非水溶媒中に電解質を溶解した非水電解液からなる非水電解液一次電池であって、金属集電体としてアルミニウムの箔又はフィルムを用い、電解質として $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 4$) にて表されるものから選ばれた少なくとも一種を溶解した非水電解液を用いるものである。

$\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (However, $1 \leq x \leq 4$ and $1 \leq y \leq 4$) which consist of aluminum in nonaqueous electrolyte solution primary battery which consists of nonaqueous electrolyte solution which melts electrolyte in negative electrode, and thenonaqueous solvent which designate positive electrode and lithium or lithium alloy where this invention designates manganese dioxide as main active substance in order to achieve theaforementioned objective, has metal current collector as active substance.

[0009] When electrolyte which relates to aforementioned this invention is used, melting Al_2O_3 coating which was formed to surface of aluminum which is a positive electrode collector occurs when voltage of positive electrode for negative electrode lithium is in the 4.0 V or greater only. Because of this, voltage which occurs between positive/negative electrode, as for thenonaqueous electrolyte solution primary battery of this invention which is a 3.7V extent or less, are not times when melting the Al_2O_3 coating occurs in on aluminum surface of positive electrode collector as for positive electrode collector is always a stable state. Because of this, it becomes possible to use aluminum for positive electrode collector. Furthermore, because there are not times when fluoroacid due to thereaction with moisture is formed, it is superior even in storage property.

[0010] Furthermore, when LiClO_4 is used for electrolyte of nonaqueous electrolyte solution in, there are not times when aluminum which is a positive electrode collector is melted, can make storage property of battery satisfactory, but there is a problem in the state at time of battery overdischarge, electrolyte which relates to this invention is more desirable.

[0011]

[Embodiment of Invention] You explain below, concerning embodiment of this invention, offer to understanding of this invention.

[0012] Is stated in Claim 1 as for invention which, manganese dioxide main active substance to do, Being a nonaqueous electrolyte solution primary battery which consists of nonaqueous electrolyte solution which melts electrolyte in the negative electrode, and nonaqueous solvent which designate positive electrode and lithium or lithium alloy which have metal current collector as active substance, as metal current collector it is something which uses the nonaqueous electrolyte solution which melts at least one kind which is chosen from those which are displayed with $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (However, $1 \leq x \leq 4$ and $1 \leq y \leq 4$)

【0013】本発明に関わる非水電解液一次電池に適用される正極は、電解二酸化マンガン、化学二酸化マンガン等の活物質と、導電材と結着材を、水などの液体と混合した活物質ペーストを、集電体であるアルミニウム箔又はアルミニウムフィルムに塗着、乾燥して得られる。一方、負極は、金属リチウムまたはリチウムアルミニウム合金等が例示される。

【0014】本発明における電解質を溶解する溶媒は、特に限定されるものでないが、従来より非水電解液一次電池用として知られている種々の溶媒を使用することができる。具体的にはエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒、これらの高誘電率溶媒とジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2ジメトキシエタン、1, 2ジエトキシエタン等の低沸点溶媒との混合溶媒を挙げることができる。

【0015】

【実施例】以下に、本発明の実施例について比較例との対比に言及し、詳述する。尚、ここで用いた各電池は、図1に示す如く、円筒形電池である。

【0016】本発明に関わる電解質は、一般式 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただし、 $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 4$) にて表されるが、本実施例では $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を用いる。

【0017】本実施例における円筒形電池の構成について、図1を参照して詳述する。二酸化マンガンを主体とする正極合材を、集電体であるアルミニウム箔に塗着、乾燥した帯状の正極板1と、リチウム金属からなる帯状の負極板2と、これら正極板1と負極板2間に介挿されたセパレータ3とからなる電極体は渦巻き状に巻回されており、この電極体は図1に示すようにケース8内に配置されている。外装缶8の上部開口部にはパッキング10を介して組立封口板9が装着されており、正極リード6によって正極板1と連結されている。また、前記電極体の上下部にはそれぞれ、上部絶縁板4、下部絶縁板5が配置されている。

making use of foil or film of aluminum, as electrolyte.

[0013] Positive electrode which is applied to nonaqueous electrolyte solution primary battery which relates to this invention is acquired coating, drying active substance paste which mixes electrolytic manganese dioxide, chemical manganese dioxide or other active substance and conductor and binder, with water or other liquid, in aluminum foil or the aluminum film which is a current collector. On one hand, as for negative electrode, metallic lithium or lithium aluminum alloy etc is illustrated.

[0014] As for solvent which melts electrolyte in this invention, it is not something which especially is limited various solvent which is known, but from until recently as one for nonaqueous electrolyte solution primary battery can be used. Concretely mixed solvent of ethylene carbonate, vinylene carbonate, propylene carbonate or other high dielectric constant solvent, these high dielectric constant solvent and diethyl carbonate, dimethyl carbonate, 1,2 dimethoxy ethane and 1,2 diethoxyethane or other low boiling solvent can be listed.

[0015]

[Working Example(s)] Below, it refers to contrast with Comparative Example concerning Working Example of this invention, details. Furthermore each battery which is used here, as though it shows in Figure 1, is cylindrical battery.

[0016] Electrolyte which relates to this invention is displayed with General Formula $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (However, $1 \leq x \leq 4$ and $1 \leq y \leq 4$), but with this working example $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ is used.

[0017] Referring to Figure 1 concerning constitution of cylindrical battery in the this working example, you detail. In aluminum foil which is a current collector coating, positive electrode plate 1 of strip which is dried and negative electrode plate 2 of strip which consists of lithium metal and the electrode body which consists of these positive electrode plate 1 and separator 3 which is inserted between negative electrode plate 2 winding have been done anode compound designating manganese dioxide as main component, in coil, this electrode body as shown in Figure 1, is arranged inside case 8. Through packing 10 to upper opening part of outside can 8, it assembles and the sealing plate 9 is mounted, positive electrode plate 1 is connected by positive electrode lead 6. In addition, respectively, upper part insulating sheet 4 and bottom insulating sheet 5 are arranged in the top and bottom parts of aforementioned electrode body.

【0018】ここで正極板1に塗布される正極合材は、活物質として熱処理した電解二酸化マンガンを、導電剤としてカーボン粉末と、結着材としてフッ素系樹脂粉末とを90:5:5の重量比で混合し、これにカルボキシメチルセルロース水溶液を加えて混練してペースト状に調整したものである。ペースト状の正極合材を集電体であるアルミニウム箔（厚み20μm）の両面に塗着、乾燥した後シート成形した。そして、このシート成形体を再度250℃～300℃で熱処理を行い、付着水を除去し、正極板1とした。

【0019】また、非水電解液としては、プロピレンカーボネイト及び1,2-ジメトキシエタンとの混合溶液に、電解質として $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を0.5mol/lの割合にて溶解させたものを用いた。

【0020】なお、正極は、幅26mm、長さ400mm、厚み0.22mmとし、負極は幅24mm、長さ400mm、厚み0.1mmとした。これらを用いて、外径17mm、高さ35mm、電池容量1300mAhを有する円筒形非水電解液一次電池を得た。これを本発明電池Aとする。

【0021】（比較例1）前記実施例にて用いた $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を溶解した非水電解液に代えて、電解質に LiCF_3SO_3 （濃度0.5mol/l）を用いた非水電解液を使用し、その他の構成を前記実施例と同様にした比較電池1を作成した。

【0022】（比較例2）前記実施例で用いた $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を溶解した非水電解液に代えて、電解質に LiPF_6 （濃度0.5mol/l）を用いた非水電解液を使用し、その他の構成を前記実施例と同様にした比較電池2を作成した。

【0023】（比較例3）前記実施例で用いたアルミニウム箔の正極集電体に代えて、ラス形状のステンレス鋼（SUS444）を正極集電体に用いた比較電池3を作成した。ただし本発明電池の放電容量と同一とした。ここで正極は、幅26mm、長さ23cm、厚み0.41mmとし、負極は、幅24mm、長さ23cm、厚み0.17mmとした。

[0018] Anode compound which is applied to positive electrode plate 1 here as active substance mixes with the fluorocarbon resin powder with weight ratio of 90:5:5 as carbon powder and binder as the electrolytic manganese dioxide and conductor which thermal processing are done, it is something which was adjusted paste including carboxymethyl cellulose aqueous solution kneading in this. anode compound of paste coating, after drying, sheet molding was done in the both surfaces of aluminum foil (thickness 20 μm) which is a current collector. And, this sheet molding it did thermal processing for second time with 250 °C to 300 °C, removed deposited water, made positive electrode plate 1.

[0019] In addition, those which melt $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ at ratio of 0.5 mol/l as the electrolyte were used for mixed solution of propylene carbonate and 1,2-dimethoxy ethane, as the nonaqueous electrolyte solution.

[0020] Furthermore, positive electrode, made width 26 mm, length 400 mm and thickness 0.22 mm, the negative electrode made width 24 mm, length 400 mm and thickness 0.1 mm. Making use of these, cylindrical nonaqueous electrolyte solution primary battery which possesses outer diameter 17 mm, height 35 mm and battery capacity 1300 mAh was acquired. This is designated as this invention battery A.

[0021] (Comparative Example 1) Replacing to nonaqueous electrolyte solution which melts $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ which is used with the aforementioned Working Example, you used nonaqueous electrolyte solution which uses LiCF_3SO_3 (concentration 0.5 mol/l) for the electrolyte, other constitution you drew up comparison battery 1 which is made similar to aforementioned Working Example.

[0022] (Comparative Example 2) Replacing to nonaqueous electrolyte solution which melts $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ which is used with the aforementioned Working Example, nonaqueous electrolyte solution which uses LiPF_6 (concentration 0.5 mol/l) for electrolyte you used, other constitution you drew up comparison battery 2 which is made similar to aforementioned Working Example.

[0023] (Comparative Example 3) Replacing to positive electrode collector of aluminum foil which is used with the aforementioned Working Example, it drew up comparison battery 3 which uses stainless steel (SUS 444) of the lath shape for positive electrode collector. However it made same as discharge capacity of this invention battery. positive electrode, made width 26

【0024】得られた本発明電池A、及び比較電池1、2、3の各電池について放電特性及び保存特性を比較した。

【0025】電池の放電特性に関する評価は、電池の組立直後に+20℃の温度雰囲気において、60Ωの抵抗に接続する定抵抗放電を施した際における、電池放電電圧の変化及び規定の放電電圧に達するまでの放電持続時間の面から比較を行った。

【0026】一方、電池の保存特性に関する評価は、電池の組立直後、85℃で2週間保存した後、前記の放電特性に関する評価と同様に、+20℃の温度雰囲気において60Ωの抵抗に接続した定抵抗放電を施し、電池放電電圧の変化及び放電持続時間の面から比較を行った。試験結果を、図2及び図3に示す。図2は電池構成直後における初期の放電特性図であり、図3は保存後の放電特性図である。

【0027】図2の結果より、電解質に $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を、正極集電体にアルミニウム箔を用いた本発明電池A及び比較電池2は、約2.9Vの放電電圧を維持するに対し、比較電池1は試験開始直後の放電電圧が1.5Vにあり、その後急激に低下している。このことから本発明電池Aおよび比較電池2は、放電特性において優れていることは明らかである。比較例電池Bは、電池組み立て直後から、正極集電体であるアルミニウム箔の溶出が進行するために著しく放電特性は劣化したと考えられる。

【0028】一方、本発明電池A及び比較電池2は、比較電池3に比べても、電池放電電圧が高く優れていることがわかる。比較電池3は、極板厚みが大きく正負極の対向面積が小さいので、電池放電電圧が低くなるものと考えられる。

【0029】次に図3の結果より、電解質に $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を、正極集電体にアルミニウム箔を用いた本発明電池A

mm, length 23 cm and thickness 0.41 mm here, negative electrode, made width 24 mm, length 23 cm and thickness 0.17 mm.

[0024] Discharge property and storage property was compared concerning each battery of this invention battery A, and comparison battery 1, 2 and 3 which it acquires.

[0025] Appraisal regarding discharge property of battery in occasion where the constant resistance discharge which is connected to resistance of 60 Ω in temperature atmosphere of the +20 °C, is administered immediately after assembling battery, until it reaches to discharge voltage of change and rule of battery discharge voltage, it compared from aspect of discharge continuation period.

[0026] On one hand, appraisal regarding storage property of battery, immediately after assembling battery, 2 weeks after retaining, in the same way as appraisal regarding aforementioned discharge property, administered constant resistance discharge which is connected to resistance of 60 Ω in the temperature atmosphere of +20 °C with 85 °C, compared from aspect of change and discharge continuation period of battery discharge voltage. test result, is shown in Figure 2 and Figure 3. As for Figure 2 it is a discharge characteristic graph of initial stage in immediately after the battery assembly, Figure 3 is discharge property characteristic graph after retaining.

[0027] From result of Figure 2, in electrolyte $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, as for this invention battery A and the comparison battery 2 which use aluminum foil for positive electrode collector, as for comparison battery 1 the discharge voltage immediately after test start is a 1.5V discharge voltage of approximately 2.9V is maintained vis-a-vis, after that has decreased suddenly. As for this invention battery A and comparison battery 2, as for being superior in discharge property it is clear from this. As for Comparative Example battery B, from immediately after battery assembly, considerably as for discharge property it is thought because liquation of aluminum foil which is a positive electrode collector advances that it deteriorated.

[0028] On one hand, as for this invention battery A and comparison battery 2, in comparison with the comparison battery 3, battery discharge voltage highly being superior you understand. Because as for comparison battery 3, pole plate thickness to be large opposing surface area of positive/negative electrode is small, it is thought thing where battery discharge voltage becomes low.

[0029] Is superior it understands that next from result of Figure 3, the $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, this invention

は、電解質に LiPF_6 を用いた比較電池 2 に比べて、保存劣化も少なく、優れていることがわかる。

【0030】以上の結果より、本発明電池 A は、高率放電特性及び保存特性においても、優れたものであることがわかる。なお、本実施例では電解質 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ を用いたが、これに代えて $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等の一般式 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただし $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 4$) で表される電解質を用いても同等の効果が得られた。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、正極に二酸化マンガ、および負極にリチウムあるいはリチウム合金を用いた非水電解液一次電池において、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (ただし $1 \leq x \leq 4$ 、 $1 \leq y \leq 4$) で表される電解質を用いることにより、アルミニウム材質の正極集電体を用いた場合であっても、正極集電体が電解液中に溶出することがなく、初期放電特性及び保存特性に優れた電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】非水電解液一次電池の構成の一例を示す断面図

【図 2】電池構成直後の初期状態における放電特性図

【図 3】電池構成後、一定期間保存した後における放電特性図

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 上部絶縁板
- 5 下部絶縁板
- 6 正極リード
- 7 負極リード

battery A which uses aluminum foil for positive electrode collector storage deterioration is less in electrolyte in comparison with comparison battery 2 which uses LiPF_6 for the electrolyte.

[0030] From result above, as for this invention battery A, regarding high discharge property and the storage property, it understands that it is something which is superior. Furthermore, with this working example electrolyte $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ was used, but replacing to this, equal effect acquired making use of electrolyte which is displayed with $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ or other General Formula $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (However $1 \leq x \leq 4$ and $1 \leq y \leq 4$).

[0031]

[Effects of the Invention] When positive electrode collector of aluminum quality is used by using electrolyte which is displayed with $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (However $1 \leq x \leq 4$ and $1 \leq y \leq 4$) according to this invention, in nonaqueous electrolyte solution primary battery which uses lithium or lithium alloy for manganese dioxide, and negative electrode in the positive electrode, there are not times when positive electrode collector liquates in electrolyte solution, they can offer battery which is superior in initial discharge characteristic and storage property.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] One example of constitution of nonaqueous electrolyte solution primary battery is shown cross section

[Figure 2] In initial stage state immediately after battery assembly, discharge characteristic graph

[Figure 3] After battery assembly, constant period after retaining in, discharge characteristic graph

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 positive electrode
- 2 negative electrode
- 3 separator
- 4 upper part insulating plate
- 5 bottom insulating plate
- 6 positive electrode lead
- 7 negative electrode lead

8 ケース

8 case

9 組立封口板

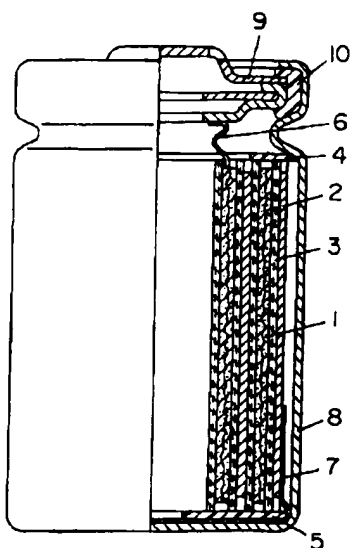
9 assembly sealing plate

10 パッキング

10 packing

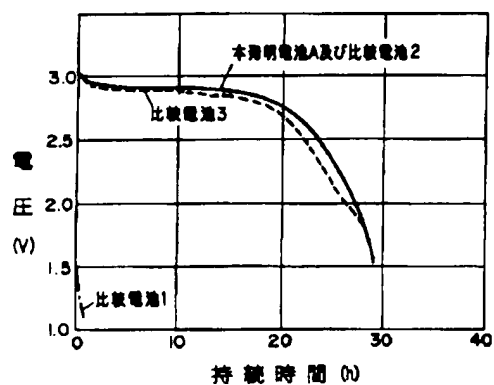
【図1】

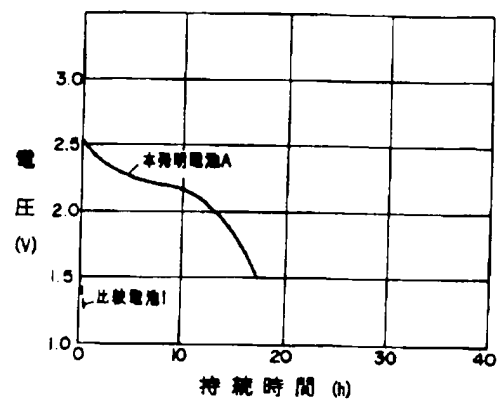
[Figure 1]



【図2】

[Figure 2]





【図3】

[Figure 3]